

10/528901

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international**



**(43) Date de la publication internationale  
8 avril 2004 (08.04.2004)**

**PCT**

**(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/029005 A1**

**(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :**  
**C07B 45/06, C07C 319/04, 321/04**

**(81) États désignés (national) :** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

**(21) Numéro de la demande internationale :**  
**PCT/FR2003/002789**

**(84) États désignés (régional) :** brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**(22) Date de dépôt international :**  
**23 septembre 2003 (23.09.2003)**

**(25) Langue de dépôt :**  
**français**

**(26) Langue de publication :**  
**français**

**(30) Données relatives à la priorité :**  
**02/11923 25 septembre 2002 (25.09.2002) FR**

**(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :** ATOFINA [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, La Défense 10, F-92800 Puteaux (FR).

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)) pour toutes les désignations
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

**(72) Inventeurs; et**

**(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :** FREMY, Georges [FR/FR]; Chemin du Coulomme, F-64390 Sauveterre de Bearn (FR). ESSAYEM, Nadine [FR/FR]; Chapulay, F-38540 SAINT JUST CHALEYSSIN (FR). LACROIX, Michel [FR/FR]; 27C, chemin de Montriblou, F-69009 Lyon (FR). ZAUSA, Elodie [FR/FR]; 11, chemin Nadau, F-33760 Targon (FR).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

**(74) Mandataire :** GRANET, Pierre; Atofina, Département Propriété Industrielle, 4-8, cours Michelet - La Défense 10, F-92091 La Défense Cedex (FR).

**WO 2004/029005 A1**

**(54) Title:** CATALYTIC METHOD OF PRODUCING ALKYL MERCAPTANS BY ADDING HYDROGEN SULPHIDE TO AN OLEFIN

**(54) Titre :** PROCÉDÉ CATALYTIQUE DE FABRICATION D'ALKYLMERCAPTANS APRÉS ADDITION D'HYDROGÈNE SULFURE SUR UNE OLEFINE

**(57) Abstract:** The invention relates to a method of producing a mercaptan from an olefin and hydrogen sulphide. The inventive method is performed in the presence of hydrogen and a catalytic composition comprising a strong acid, such as a heteropolyacid, and at least one metal from group VIII of the periodical table.

**(57) Abrégé :** Le procédé de fabrication d'un mercaptan à partir d'une oléfine et d'hydrogène sulfuré est effectué en présence d'hydrogène et d'une composition catalytique comprenant un acide fort, tel qu'un hétéropolyacide et au moins un métal appartenant au groupe VIII de la classification périodique.

**PROCEDE CATALYTIQUE DE FABRICATION  
D'ALKYLMERCAPTANS PAR ADDITION D'HYDROGENE SULFURE SUR  
UNE OLEFINE.**

5        La présente invention concerne le domaine des mercaptans (encore appelés thiols) et a plus particulièrement pour objet un procédé catalytique pour la fabrication de mercaptans à partir d'une oléfine et d'hydrogène sulfuré, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur spécifique.

10      L'intérêt industriel des mercaptans ou thiols fait que de nombreux travaux ont été effectués en vue de la mise au point de la fabrication de ces composés.

On connaît notamment un procédé largement employé qui met en oeuvre la réaction de l'hydrogène sulfuré avec un alcool ou une oléfine. Dans une telle réaction, on obtient en particulier comme sous-produit un ou plusieurs thioéthers qui résultent de réactions secondaires, et principalement de la réaction du mercaptan (formé dans la réaction principale) sur le réactif de départ c'est-à-dire soit l' alcool, soit l' oléfine, selon le procédé utilisé.

Les thioéthers obtenus en tant que sous-produits lors de la fabrication de mercaptans n'ont généralement pas d'intérêt commercial.

Il est donc essentiel d'améliorer la sélectivité du catalyseur mis en oeuvre dans la réaction, de manière à augmenter le rendement en thiol, plus particulièrement lorsque ce dernier est obtenu par addition d'hydrogène sulfuré sur une oléfine, réaction souvent appelée sulfhydratation.

Des méthodes de sulfhydratation ont été proposées, visant à faire réagir sous pression de l'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ) sur une oléfine en présence de différents catalyseurs.

Bien des catalyseurs ont été proposés dans l'art antérieur, notamment de l'acide phosphorique supporté (par l'US 2950324), de la silice avec de faibles quantités d'alumine (par l'US 2951875), une zéolite synthétique (par les US 4102931 et US 5453544) ou une résine échangeuse d'ions (cf US 4102931). Les résines échangeuses d'ions permettent d'obtenir des valeurs intéressantes pour la conversion de l'oléfine, et la sélectivité en mercaptan. Toutefois ces résines se dégradent à partir de 100°C, et sont totalement décomposées à 140°C. Il en résulte qu'elles ne permettent pas de catalyser les réactions de sulfhydratation qui, en raison de l'oléfine utilisée, nécessitent une température élevée.

Le brevet US 6162952 décrit un catalyseur supporté sur un oxyde ( $TiO_2$  ou  $ZrO_2$ ) associé à un site acide  $H_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  ou  $WO_3$ . Cependant en raison de la stabilité également limitée de ces solides en température (à environ 200°C), ce catalyseur présente le même inconvénient que précédemment.

5 Le brevet US 3036133 décrit la préparation de l'éthylmercaptopan et du diéthylsulfure par addition de l' $H_2S$  sur l'éthylène, en présence d'un catalyseur comprenant de la silice ou de l'alumine activée par un hétéropolyacide, ou un de ses sels alcalins ou alcalino-terreux. Cependant ce catalyseur donne lieu, lorsqu'il est employé pour une oléfine autre que l'éthylène, par exemple le propène ou le butène, à  
10 une conversion en oléfine faible. De plus la sélectivité, et donc le rendement en mercaptan est généralement insuffisant.

15 Un catalyseur solide comprenant un acide 12-phosphotungstique supporté sur silice est également décrit par le brevet US 5,420,092. Ce document enseigne, plus généralement, la mise en oeuvre d'un hétéropolyacide combiné à un métal du groupe VIII, mais dans le domaine éloigné de l'isomérisation des paraffines.

Il a maintenant été trouvé un nouveau procédé catalytique pour la préparation de mercaptans à partir d'oléfines et d'hydrogène sulfuré qui met en oeuvre de l'hydrogène dans le flux réactionnel et un catalyseur spécifique. Il présente l'avantage de pouvoir être utilisé à une température plus haute, d'obtenir un rendement amélioré  
20 pour le mercaptan désiré, et de maintenir une activité élevée pour le catalyseur au cours du temps.

25 L'invention a donc pour objet un procédé de fabrication d'un mercaptan à partir d'une oléfine et d'hydrogène sulfuré, caractérisé en ce qu'il est effectué en présence d'hydrogène et d'une composition catalytique comprenant un acide fort et au moins un métal appartenant au groupe VIII de la classification périodique.

La combinaison de l'hydrogène avec cette composition catalytique permet de stabiliser l'activité du catalyseur dans le temps à un haut niveau, et ceci même pour une température d'emploi relativement élevée. Ce résultat est d'autant plus surprenant qu'il est obtenu dans un milieu sulfurant, connu pour empoisonner les sites actifs des  
30 catalyseurs.

L'acide fort utilisable dans la composition catalytique est pris dans le groupe comprenant :

- (a) un ou plusieurs hétéropolyacide(s) choisi(s) parmi :

- (i) un composé de formules :  $H_3PW_{12}O_{40,n}H_2O$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40,n}H_2O$  ou  $H_6P_2W_{18}O_{62,n}H_2O$  dans lesquelles n est un nombre entier représentant le nombre de molécules d'eau de cristallisation, et (s'agissant d'un produit commercial) est généralement compris entre 0 et 30, de préférence entre 6 et 20 ;  
5
  - (ii) un sel de potassium, rubidium, césium ou d'ammonium d'au moins un composé (i) ou un mélange de tels sels ;
  - (b) une zircone sulfatée,
  - (c) une zircone tungstée,
- 10
  - (d) une zéolithe, et
  - (e) une résine cationique.

L' hétéropolyacide (i) est généralement obtenu par la condensation de 2 ou plus oxoacides différents, tels que l'acide phosphorique, l'acide silicique ou l'acide tungstique. Il est soluble dans l'eau ou dans un solvant organique polaire. Le composé 15 de formule :  $H_3PW_{12}O_{40,n}H_2O$  est connu sous la dénomination d'acide 12-phosphotungstique ou 12-tungstophosphorique, et est disponible dans le commerce. Le composé de formule :  $H_4SiW_{12}O_{40,n}H_2O$  est connu sous le nom d'acide 12-tungstosilicique ou 12-silicotungstique, et est également disponible dans le commerce. Le composé de formule :  $H_6P_2W_{18}O_{62,n}H_2O$  peut être préparé selon le mode 20 opératoire décrit dans la référence suivante : A. P. Ginsberg, Inorganic Synthesis, Vol 27, Published by J. Wiley & sons (1990) pages 105-107.

L'hétéropolyacide (ii) est un sel obtenu par substitution partielle d'un ou plusieurs protons de l'hétéropolyacide (i) par le cation correspondant. Il est clair pour l'homme du métier qu'une telle substitution ne peut être totale, sans quoi l'acidité 25 serait perdue. Un tel sel est préparé à partir d'une solution de l'hétéropolyacide (i) à laquelle est ajoutée la quantité souhaitée du précurseur de l'alcalin ou de l'ammonium. Le précurseur préféré est le chlorure ou le carbonate correspondant. Le sel précipité est séparé, puis séché dans des conditions douces, de préférence par centrifugation suivie d'une lyophilisation. On peut citer comme référence: N. Essayem, G. 30 Coudurier, M. Fournier, J.C. Vedrine, *Catal. Lett.*, 34 (1995) pages 224-225.

La zircone sulfatée (b) est préparée par imprégnation d'acide sulfurique sur un support d'oxyde de zirconium conformément au procédé décrit dans la référence : F. R. Chen, G. Coudurier, J-F Joly and J.C. Vedrine, *J. Catal.*, 143 (1993) page 617.

La zircone tungstée (c) est préparée par imprégnation d'oxyde de tungstène sur un support d'oxyde de zirconium, conformément au procédé décrit dans le brevet Soled et al. US 5113034.

Selon une première variante de réalisation du procédé selon l'invention, le catalyseur mis en oeuvre dans celui-ci comprend comme acide fort un hétéopolyacide (ii), ou l'un des composés (b), (c), (d) ou (e). Cette variante est préférée car, en raison des propriétés de surface spécifique d'un tel acide fort, ce dernier convient généralement comme support. Il n'est donc pas dans ce cas nécessaire de déposer l'acide fort sur un support.

La composition catalytique comprend dans ce cas :

- de 90 à 99,9 %, de préférence de 98,5 à 99,5 %, en poids d'acide fort, et
- de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,05 à 1,5 % en poids de métal du groupe VIII.

Selon une deuxième variante de réalisation, le catalyseur mis en oeuvre comprend comme acide fort un hétéopolyacide (i). Cette variante est préférée en raison d'une activité particulièrement avantageuse du catalyseur dans la réaction de sulfhydrolyse.

La composition catalytique comprend dans ce cas :

- de 10 à 60 %, et de préférence de 25 à 50 % en poids d'acide fort,
- de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,1 à 2 % en poids de métal du groupe VIII, et
- de 30 à 80 % de préférence de 48 à 75 % en poids d'un support choisi parmi la silice  $\text{SiO}_2$ , l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , la zircone  $\text{ZrO}_2$  ou du charbon actif.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, l'acide fort mis en oeuvre dans le catalyseur est l'acide 12-phosphotungstique, imprégné de préférence sur de la silice.

Le ou les métaux appartenant au groupe VIII de la classification périodique généralement compris dans la composition catalytique mise en oeuvre sont choisis parmi notamment le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine.

On préfère employer un métal du groupe VIII choisi parmi le palladium, le ruthénium et le platine, et tout particulièrement le platine.

Une composition catalytique particulièrement préférée est celle comprenant environ : 40 % en poids d'acide 12-phosphotungstique, 1 % de platine et 59 % de silice.

La composition catalytique mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention 5 peut être préparée de façon générale de la manière suivante.

Lorsque l'acide fort utilisé est l'un des composés (i), on procède à :

- (1) un traitement thermique du support sous vide à une température comprise entre 90 et 150°C, de préférence autour de 100°C, puis

10 - (2) une imprégnation du support ainsi traité avec une solution aqueuse ou organique de pH acide contenant le composé (i) et un précurseur acide du métal du groupe VIII, puis

- (3) un séchage du solide ainsi obtenu, puis

- (4) un traitement par H<sub>2</sub> à une température comprise entre 80 et 300°C, de préférence entre 180 et 250 °C.

15 Le traitement thermique de l'étape (1) a pour but de désorber l'eau éventuellement adsorbée dans les pores du support.

Dans l'étape (2), on entend par précurseur acide un composé donnant en solution aqueuse un complexe cationique ou anionique dudit métal. Des exemples de tels composés sont, dans le cas du platine : l'hydroxyde de platine tétramine, le 20 chlorure de platine tétramine, le dinitrodiamine-platine (II), ou encore, dans le cas du palladium, le chlorure de palladium, Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PdCl<sub>4</sub>). Des exemples de tels composés sont encore, dans le cas du platine : l'acide hexachloroplatinique (encore appelé hexachloroplatinate (IV) d'hydrogène), le tetrachloroplatinate (II) 25 d'ammonium, l'hexachloroplatinate (IV) d'ammonium. La liste des précurseurs acides est donnée précédemment à titre purement illustratif, sans limiter les composés utilisables comme précurseur acide par l'homme du métier.

Dans l'étape (3), le séchage peut être par exemple réalisé en chauffant le support imprégné, éventuellement sous vide, à une température généralement comprise entre la température ambiante et 120 °C, durant un temps allant de 30 minutes à 5 heures.

30 Le traitement par H<sub>2</sub> de l'étape (4) est avantageusement réalisé sur le catalyseur lorsque ce dernier est placé dans le réacteur de sulfhydrolyse, et a pour but la réduction du précurseur acide en métal du groupe VIII.

Lorsque le catalyseur mis en oeuvre comprend comme acide fort un hétéropolyacide (ii), ou l'un des composés (b), (c), (d) ou (e), il peut être préparé selon le même procédé, à l'exception du fait que le traitement thermique n'est pas obligatoire, et doit même être supprimé ou modifié en fonction des caractéristiques du support.

La composition catalytique décrite précédemment est mise en oeuvre dans le procédé de fabrication de mercaptan selon l'invention qui comprend la réaction d'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ) sur une oléfine en présence d'hydrogène.

Ce procédé est effectué en phase gaz, dans la mesure où les conditions de température et de pression utilisées sont telles que les réactifs et les produits sont à l'état gazeux.

L'hydrogène est introduit dans le procédé à raison d'une quantité correspondant à un rapport molaire  $H_2S / H_2$  compris entre 0,05 et 200, de préférence entre 0,1 et 100.

L'oléfine utilisée comme réactif de départ a pour formule générale :



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifié.

L'oléfine préférentiellement utilisée est l'éthylène. La réaction de sulfhydratation conduit dans ce cas à l'éthylmercaptan (ou éthanethiol).

L'hydrogène sulfuré est introduit dans le procédé en quantité suffisante pour obtenir la conversion de l'oléfine. En général cette quantité correspond à un rapport molaire  $H_2S / \text{oléfine}$  compris entre 1 et 100, de préférence entre 2 et 30, encore plus préférentiellement entre 4 et 12.

Les réactifs décrits ci-dessus sont mis en contact, en présence d'une charge de la composition catalytique définie précédemment, dans une zone réactionnelle adaptée, dans des conditions réactionnelles propres à produire le thiol désiré.

On préfère mettre en oeuvre le procédé dans un réacteur alimenté en continu par les réactifs, mais un réacteur de type batch peut également être utilisé.

La température de réaction varie selon l'oléfine utilisée et le degré de conversion désiré, mais se situe généralement dans un domaine compris entre 30 et 350°C, de préférence entre 50 et 250°C.

La pression à laquelle la réaction est réalisée varie également dans de larges limites. Habituellement, elle se situe entre la pression atmosphérique et 50 bars, de préférence entre la pression atmosphérique et 15 bars.

Le temps de contact est généralement compris entre 1 et 50 s, de préférence 5 entre 2 et 30 s.

Les exemples ci-après sont donnés à titre purement illustratifs de l'invention, et ne doivent nullement être interprétés comme une limitation de celle-ci. Dans ces exemples l'abréviation HPW correspond à l'acide 12-phosphotungstique de formule 10  $H_3PW_{12}O_{40,n}H_2O$ .

Exemple 1 : Préparation du catalyseur Pt et HPW supportés sur SiO<sub>2</sub>

15 Pour 200 g de SiO<sub>2</sub>, on prépare une solution aqueuse comprenant 7,5 g de l'acide hexachloroplatinique, de formule H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> et 140 g d' HPW (poids exprimé en équivalent acide anhydre, soit avec n égal à 0).

On utilise comme support du catalyseur une silice amorphe ayant une surface spécifique (ou BET) de 315 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, un diamètre de pores de l'ordre de 12 à 14 nm et 20 un volume poreux de 1,6 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Ce support est préalablement traité sous vide à une température de 100°C.

L'imprégnation de la solution précédemment obtenue sur le support ainsi traité est réalisée sous vide par aspiration. Une fois la solution imprégnée, le mélange est agité pendant 1 heure à pression atmosphérique.

25 Le produit obtenu est séché sous vide, à température ambiante, puis est soumis à un traitement par de l'hydrogène à une température de 200°C visant à réduire le platine.

Le catalyseur obtenu est constitué de 59% en poids de SiO<sub>2</sub>, 1% en poids de platine et 40% en poids d'HPW.

30

Exemple 2 : Préparation de l'éthyl mercaptan (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-SH) à partir de l'éthylène :

On utilise un microréacteur de 15 mm de diamètre présentant une capacité utile de 5 ml chargé de 1,2 ml (0,1 g) de la composition catalytique préparée selon l'exemple 1.

A travers cette charge, on fait passer par heure, 70 l d'éthylène (soit 3 mole), 270 l d'H<sub>2</sub>S (soit 12 mole) et 1700 l d'H<sub>2</sub> (soit 53 mole).

La pression dans le réacteur est maintenue à pression atmosphérique et la température est fixée à 200°C.

- 5 Après avoir atteint l'état stationnaire, on mesure une conversion en oléfine de 3,4% et un rendement en éthyl mercaptan de 3,3%.

Exemple 3 : Préparation de l'éthyl mercaptan (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-SH) à partir de l'éthylène –

- 10 Evolution de la conversion de l'éthyl mercaptan en fonction du temps :

On répète l'exemple 2 en poursuivant la réaction de sulphydratation pendant 48 heures avec la même charge de composition catalytique, et en procédant périodiquement (en fonction du temps exprimé en heures) à la mesure de la conversion de l'éthylène.

- 15 Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Temps (heures)	Conversion de l'éthylène (en %)
1	4,5
2	4,3
20	3,4
48	3,4

- 20 Le tableau 1 montre que le système catalytique préparé à l'exemple 1 et utilisé en présence d'hydrogène selon le procédé de l'invention a une bonne stabilité au cours du temps.

- 25 Exemple 4 (comparatif) : Préparation de l'éthyl mercaptan (Et-SH) à partir de l'éthylène avec un catalyseur de type Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- On répète l'exemple 2 en supprimant l'introduction de H<sub>2</sub> et en remplaçant la composition catalytique de l'exemple 1 par un catalyseur de type Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (teneur en Cr de 19% en poids). Un tel catalyseur est souvent utilisé dans des conditions industrielles de fabrication, et est utilisé ici à titre de référence.

On mesure, également à l'état stationnaire, une conversion initiale de l'éthylène de 1,3 % et un rendement en éthyl mercaptan de 1,2 %.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un mercaptan à partir d'une oléfine et d'hydrogène sulfuré,

5 caractérisé en ce qu'il est effectué en présence d'hydrogène et d'une composition catalytique comprenant un acide fort et au moins un métal appartenant au groupe VIII de la classification périodique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide fort est pris dans le

10 groupe comprenant :

- (a) un ou plusieurs hétéopolyacide(s) choisi(s) parmi :

- (i) un composé de formules :  $H_3PW_{12}O_{40,n}H_2O$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40,n}H_2O$  ou  $H_6P_2W_{18}O_{62,n}H_2O$  dans lesquelles n est un nombre entier représentant le nombre de molécules d'eau de cristallisation, et est compris entre 0 et 30, de préférence entre 6 et 20 ;

- (ii) un sel de potassium, rubidium, césium ou d'ammonium d'au moins un composé (i) ou un mélange de tels sels ;

- (b) une zircone sulfatée,

- (c) une zircone tungstée,

20 - (d) une zéolithe, et

- (e) une résine cationique.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide fort est un

25 hétéopolyacide (ii), ou l'un des composés (b), (c), (d) ou (e).

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la composition catalytique comprend :

- de 90 à 99,9 %, de préférence de 98,5 à 99,5 %, en poids d'acide fort,  
et

30 - de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,05 à 1,5 % en poids de métal du  
groupe VIII.

5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide fort est un

hétéopolyacide (i).

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la composition catalytique comprend :

- de 10 à 60 %, et de préférence de 25 à 50 % en poids d'acide fort,
- 5 - de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,1 à 2 % en poids de métal du groupe VIII, et

- de 30 à 80 % de préférence de 48 à 75 % en poids d'un support choisi parmi la silice  $\text{SiO}_2$ , l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , la zircone  $\text{ZrO}_2$  ou du charbon actif.

10

7. Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que l'acide fort est l'acide 12-phosphotungstique, imprégné de préférence sur de la silice.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le métal est choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le métal est choisi parmi le palladium, le ruthénium et le platine.

20

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le métal est le platine.

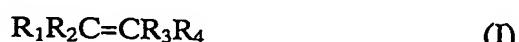
25

11. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 5 à 10, caractérisé en ce que la composition catalytique comprend environ : 40 % en poids d'acide 12-phosphotungstique, 1 % de platine et 59 % de silice.

30

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'hydrogène est introduit à raison d'une quantité correspondant à un rapport molaire  $\text{H}_2\text{S} / \text{H}_2$  compris entre 0,05 et 200, de préférence entre 0,1 et 100.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'oléfine utilisée a pour formule générale :



dans laquelle R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifié.

5    14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'oléfine utilisée est l'éthylène.

10    15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'hydrogène sulfuré est introduit dans une quantité correspondant à un rapport molaire H<sub>2</sub>S / oléfine compris entre 1 et 100, de préférence entre 2 et 30, encore plus préférentiellement entre 4 et 12.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR 03/02789

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C07B45/06 — C07C319/04 C07C321/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C07B C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 036 133 A (T.E. DEGER, ET AL.) 22 May 1962 (1962-05-22) cited in the application the whole document -----	1,2,5,13
A	EP 0 354 460 A (PHILLIPS PETROLEUM) 14 February 1990 (1990-02-14) page 3, line 43 – page 4, line 11; claim 1; examples -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

16 February 2004

Date of mailing of the International search report

27/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR 03/02789

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 3036133	A	22-05-1962	GB	911480 A		28-11-1962
EP 0354460	A	14-02-1990	AT	104304 T		15-04-1994
			DE	68914541 D1		19-05-1994
			DE	68914541 T2		28-07-1994
			EP	0354460 A1		14-02-1990
			ES	2052836 T3		16-07-1994

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 03/02789

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C07B45/06 C07C319/04 C07C321/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C07B C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 3 036 133 A (T.E. DEGER, ET AL.) 22 mai 1962 (1962-05-22) cité dans la demande le document en entier -----	1,2,5,13
A	EP 0 354 460 A (PHILLIPS PETROLEUM) 14 février 1990 (1990-02-14) page 3, ligne 43 – page 4, ligne 11; revendication 1; exemples -----	1

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 février 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/02/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

English, R

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 03/02789

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 3036133	A 22-05-1962	GB	911480 A	28-11-1962
EP 0354460	A 14-02-1990	AT	104304 T	15-04-1994
		DE	68914541 D1	19-05-1994
		DE	68914541 T2	28-07-1994
		EP	0354460 A1	14-02-1990
		ES	2052836 T3	16-07-1994